

WEST

Generate Collection

L2: Entry 3 of 17

File: JPAB

Jan 29, 1999

PUB-NO: JP411025771A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11025771 A

TITLE: OXIDE SUPERCONDUCTING TAPE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: January 29, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUNAHASHI, RYOJI

MATSUBARA, ICHIRO

UENO, KAZUO

ISHIKAWA, HIROSHI

3

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

APPL-NO: JP09197866

APPL-DATE: July 7, 1997

INT-CL (IPC): H01B 12/02; C01G 1/00; C01G 29/00; C30B 29/22; H01B 13/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To widen the applicability range of Bi system superconducting material by introducing a center for pinning, which acts even at a temperature of 20 K or higher.

SOLUTION: 1. This tape material composed of Bi, Pb, Sr, Ca, Cu and O and has a Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (Bi-2212) structure. At least one of the layers of superconductor, composition of a crystal grain of which is expressed by formula Bi_{1.2-1.6}Pb_{0.4-0.8}Sr_{1.8-2.4}Ca_{0.8-1.0}Cu_{2.0}O_x, and a silver sheet are laminated alternately. 2. In this method, a precursor compact formed by alternately laminating one of layers of raw material powder, composition of which is expressed by formula Bi_{1.2-1.6}Pb_{0.4-0.8}Sr_{1.8-2.4}Ca_{0.8-1.0}Cu_{2.0}O_x and which has Bi-2212 structure and a silver sheet is first produced for a manufacturing method of oxide superconducting tape material with a Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ structure. Then, after fusing only the raw material layer under partial oxygen pressure of 0-90%, crystallization is performed while keeping the same temperature as the fusing temperature and raising the partial oxygen pressure.

COPYRIGHT: (C) 1999, JPO

特開平11-25771

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 B 12/02	Z A A	H 0 1 B 12/02 Z A A
C 0 1 G 1/00		C 0 1 G 1/00 S
29/00	Z A A	29/00 Z A A
C 3 0 B 29/22	5 0 1	C 3 0 B 29/22 5 0 1 C
H 0 1 B 13/00	5 6 5	H 0 1 B 13/00 5 6 5 D

審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-197866	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月7日	(72) 発明者	舟橋 良次 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
		(72) 発明者	松原 一郎 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
		(72) 発明者	上野 和夫 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
		(74) 指定代理人	工業技術院大阪工業技術研究所長 最終頁に続く

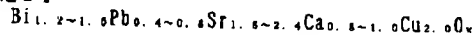
(54) 【発明の名称】 酸化物超電導テープ材とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Bi系超電導材料に20K以上の温度でも作用するピン止め中心を導入することにより、その応用範囲を拡大することを主な目的とする。

【解決手段】 1. Bi、Pb、Sr、Ca、Cu及びOからなり、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) 構造を有し、結晶粒の組成が式

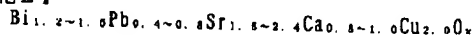
【化1】



で示される超電導体の少なくとも一つの層と銀シートとが交互に積層配置されている酸化物超電導テープ材。

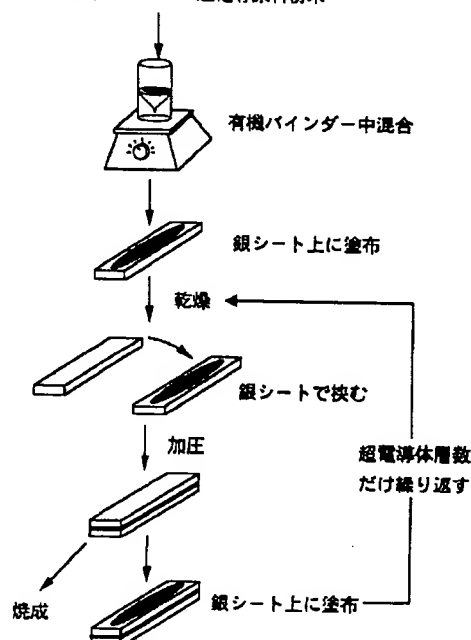
2. Bi、Pb、Sr、Ca、Cu及びOからなり、組成が式

【化2】



で表され、Bi-2212構造を有する原料粉末の少なくとも一つの層と銀シートとを交互に積層配置した前駆成形体を作製し、次いで原料粉末層のみを0～90%の酸素分圧下に熔融した後、熔融温度と同温度に保持しつつかつ酸素分圧を高めて結晶化を行うことを特徴とする、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 構造を有する酸化物超電導テープ材の製造方法。

Pb 多量添加Bi-2212超電導原料粉末



【特許請求の範囲】

【請求項1】Bi、Pb、Sr、Ca、Cu及びOからなり、 Bi_2Sr^* * $2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) 構造を有し、結晶粒の組成が式

【化1】

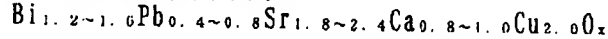


で示される超電導体の少なくとも一つの層と銀シートとが交互に積層配置されている酸化物超電導テープ材。

※が式

【化2】

【請求項2】Bi、Pb、Sr、Ca、Cu及びOからなり、組成 ※



で表され、Bi-2212構造を有する原料粉末の少なくとも一つの層と銀シートとを交互に積層配置した前駆成形体を作製し、次いで原料粉末層のみを0～90%の酸素分圧下に溶融した後、溶融温度と同温度に保持しつつかつ酸素分圧を高めて結晶化を行うことを特徴とする、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 構造を有する酸化物超電導テープ材の製造方法。

【請求項3】結晶化過程での酸素分圧を溶融過程での酸素分圧よりも5%以上高める請求項2に記載の酸化物超電導テープ材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高性能酸化物超電導テープ材とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の酸化物超電導体に関する研究の進展には、基礎・応用両分野において、目覚ましいものがある。基礎分野においては、新組成超電導体の発見、新合成法の発明、超電導発現機構の解明についての研究についての発表などが相次いで行われている。また、応用分野においても、電気・電子材料から医療分野での応用まで、その研究分野は広がっており、様々な分野から酸化物超電導材料の開発、機能性向上への期待が高まりつつある。

【0003】現在、超電導材料として広く利用されているものは、ニオブ・チタン合金などの非酸化物超電導材料であり、このような超電導材料を用いて15テスラを超える超電導磁石が作製されている。しかしながら、このような超電導体の臨界温度 (T_c) は低く、冷却のためには液体ヘリウムが必要となり、冷却コストが高くなる。また、臨界磁場 (H_c) も低いので、20テスラを超える非酸化物超電導磁石は、作製されていない。化学分析などに用いられる核磁気共鳴測定装置 (NMR)、医療用核磁気共鳴画像診断装置 (MRI) などの分解能を現在の仕様以上にするためには、20テスラ以上の磁場を発生する磁石が必要となる。このような超電導磁石用の超電導材料には、高い臨界電流密度 (J_c) (10^5 A/cm^2 以上) だけではなく、高い H_c (30テスラ以上) が要求される。

【0004】以上の様な非酸化物超伝導材料に関する技術の現状を背景として、酸化物超電導体は、 T_c 、 H_c ともに高いため、低冷却コストでの作動と高磁場発生が可能な超電導磁石のみでなく、超電導磁石へ電流を供給する電流リード、大電流を送電する超電導ケーブルなどへの★50

★応用も、期待されている。この様な分野での応用を可能とするためには、酸化物超電導体物質の線材化、テープ材化などが必要となる。さらに、磁場中での応用のためには、磁場中でも高い J_c が要求される。しかしながら、酸化物超電導体は第二種の超電導体であるため、磁場中で磁束が超電導体内部に侵入している“混合状態”にある。この状態で、超電導体に電流を流すと、ローレンツ力により磁束が運動し、その結果、超伝導状態が崩れてしまう。従って、磁場中でも高い J_c を得るためには、磁束がローレンツ力により運動しない様に捕捉する (磁束をピン止めする) 必要があり、このピン止め力が強い程、高電流まで超伝導状態を維持できる。磁束は、超電導体中の不純物層、点欠陥、積層欠陥などの非超電導領域でピン止めされ、この捕捉領域をピン止め中心という。

【0005】Bi系超電導体の場合には、結晶構造に起因する二次元性のため、結晶軸のc軸方向の磁場に対して20K以上の温度でも有効に作用するピン止め中心導入の成功例は少なく、重イオン照射やナノメートルサイズのマグネシア単結晶の複合によって、20K以上の温度でも作用するピン止め中心が得られているだけである。しかしながら、これらの方法では、実用的な大きさを有し、且つ20K以上の温度でも有用な特性を維持し続けるBi系超電導材料を製造することは実際上不可能である。すなわち、現在までに得られている実用的な大きさを有するBi系超電導材料においては、ピン止め力は20K以上で急激に弱くなるので、その利用は磁場中では20K以下の温度条件下に限られ、一方20K以上の温度ではゼロ磁場中に限られている。

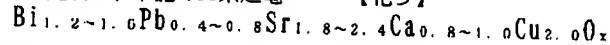
【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、Bi系超電導材料に20K以上の温度でも作用するピン止め中心を導入することにより、その応用範囲を拡大することを主な目的とする。この目的が達成されるならば、Bi系超電導材料の応用範囲は、著しく拡大して、エネルギーの輸送および貯蔵を始めとして、極めて広範な技術分野に大きな波及効果をもたらすことができる。

【0007】

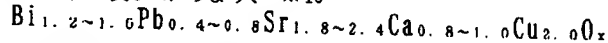
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な技術の現状に鑑みて種々研究を重ねてきた。その結果、Bi、Pb、Sr、Ca、CuおよびOからなり、特定の組成を有し、且つBi-2212構造を有する原料粉末の少なくとも一つの層と銀シートとを交互に積層配置した前駆成形体を

作製し、原料粉末層のみを90%以下の酸素分圧下に熔融した後、熔融温度と同温度に保持しつつ酸素分圧を高めて結晶化を行う場合には、20K以上の温度でも作用するピン止め中心を導入したBi系超電導材料が得られることを見出した。すなわち、本発明は、下記のBi系超電*



【0009】で示される超電導体の少なくとも一つの層と銀シートとが交互に積層配置されている酸化物超電導テープ材。

【0010】2. Bi、Pb、Sr、Ca、Cu及びOからなり、※10

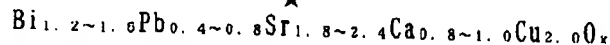


【0012】で表され、Bi-2212構造を有する原料粉末の少なくとも一つの層と銀シートとを交互に積層配置した前駆成形体を作製し、次いで原料粉末層のみを0~90%の酸素分圧下に熔融した後、熔融温度と同温度に保持しつつ酸素分圧を高めて結晶化を行うことを特徴とする、Bi₂Sr₂CaCu₂O₈構造を有する酸化物超電導テープ材の製造方法。

【0013】3. 結晶化過程での酸素分圧を熔融過程での酸素分圧よりも5%以上高める上記項2に記載の酸化物超電導テープ材の製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明によれば、従来20K以下の温度域でのみ可能であった磁場中におけるBi系超電導体の高電流条件下での応用を20K以上の温度でも可能とする新規な高性能酸化物超電導テープ材を容易に得ることができる。



【0019】で表される比となる様に、Pbの配合比を高めた出発原料の均一混合物を調製し、焼成した後、粉碎することにより得られる。

【0020】原料物質の原子組成比は、出発原料と同量のPbを結晶粒内に取り込み、且つBi-2212構造の超電導結晶を単相で生成するものであれば良く、上記の範囲内であれば、特に限定されるものではないが、一例としてBi=1.6、Pb=0.6、Sr=1.8、Ca=1.0、Cu=2.0である。また焼成温度と時間についても、出発原料と同量のPbを結晶粒内に取り込み、且つBi-2212構造の超電導結晶を単相で生成する限り、特に限定されないが、通常780~860℃程度で20~60時間程度であり、より具体的には、例えば、800℃程度で10時間程度焼成した後、840℃程度で24時間程度焼成する。この超電導原料粉末製造のための原料物質は、焼成により酸化物を形成し得るものであれば、特に限定されず、金属単体、酸化物、各種化合物（炭酸塩など）が使用できる。また上記の原子二種以上を併せて含む化合物を使用してもよい。原料物質の焼成手段は、特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉などの任意の手段を採用し得る。

【0021】II. 超電導テープ材の製造方法

本発明による超電導テープの製造方法の1例を示すフロウ☆50

* 導材料およびその製造方法を提供するものである：1. Bi、Pb、Sr、Ca、Cu及びOからなり、Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (Bi-2212) 構造を有し、結晶粒の組成が式

【0008】

【化3】

※組成が式

【0011】

【化4】

★【0015】本発明による超電導テープ材の製造方法は、酸化物超電導体の融点が酸素分圧の増加とともに上昇するという性質を利用したものである。すなわち、酸化物超電導体を一定温度で熔融させた後、同温度に保持しつつ酸素分圧を制御する（酸素分圧を高める）だけでその結晶化を行う製造方法である。

【0016】以下に、本発明で超電導テープ材の製造に使用する酸化物超電導原料粉末の製造方法、本発明による超電導テープ材の製造方法、得られた超電導テープ材などについて詳細に説明する。

【0017】I. 酸化物超電導原料粉末の製造方法
本発明による超電導テープ材の製造に際して原料として使用する酸化超電導粉末は、原子組成比が式

【0018】

【化5】

☆一チャートを図1に示す。

【0022】図1に示す様に、上記の方法で得られたBi-2212構造の超電導原料粉末を有機溶媒中に懸濁させ、銀シート基材上に塗布し、予備的に乾燥させた後、他の銀シートを超電導粉末上に載せ、超電導原料粉末層が均一厚さとなる様且つ2枚の銀シートが超電導原料粉末層を挟んで圧着される程度に加圧して、前駆成形体を得る。このとき用いる有機溶媒は、超電導粉末と反応しないものであれば、特に限定されず、具体的には、エチルアルコール、α-テルピネオール、トルエン、ヘキサンなどが例示される。2種以上の有機溶媒を混合して使用しても良く、1例としてエチルアルコールとα-テルピネオールの体積比1:1の混合液を挙げることができる。

【0023】基材として用いる銀シートの長さ、幅、厚さおよび形状は、特に限定されないで、任意の大きさ形状とを有する超電導テープ材が製造可能である。また、超電導体が一層のみではなく、複数の超電導体層が銀シートを介して積層された銀-超電導体交互積層サンドウィッチ構造となるように、n層（n≧3）の銀シートと（n-1）層の超電導原料粉末を積層しても良い（図1および図3参照）。

【0024】次いで、上記の銀-超電導体前駆成形体を3

00~500℃で1~5時間加熱して、有機溶媒を完全に除去する。次いで、780~860℃程度において相対的に低い酸素分圧下(0~90%)で5~60分間超電導原料粉末を溶解した後、溶融時と同じ温度(但し±3℃程度の範囲内での温度変動は許容される)で雰囲気より高い酸素分圧(5~100%)に変換し、6~36時間加熱保持(焼成)して、超電導結晶粒を生成させる。加熱溶融時および加熱保持時の炉内気圧は、限定されないが、加圧或いは減圧する必要は特になく、1気圧で良い。炉内雰囲気は、炉内気圧を所定値(例えば、1気圧)に保つため、酸素と他の気体の混合雰囲気とする。酸素以外の気体としては、超電導体および銀シートと反応しないものであれば、限定されず、任意の気体(窒素、希ガスなど)を使用できる。1例として、前駆成型体を500℃で3時間空气中で加熱して有機溶媒を完全に除去した後、840℃、酸素分圧0%(窒素分圧100%)で5分間溶融し、次いで酸素分圧20%(窒素分圧80%)に雰囲気を交換し、840℃で24時間保持する(図2参照)。

【0025】加熱手段は、特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉などの任意の手段を採用し得る。

【0026】III. 超電導テープ材

図1のフローに従って、厚さ150μmの銀シート2枚を用い、長さ20mm、幅2.0mmで、超電導体層が一層である短冊状の超電導テープ材を製造した例を図3の上方に斜面図として示す。

【0027】また、図1に示す手法により、超電導体層が四層である超電導テープ材を製造した例を図3の下方に示す。

【0028】また、本発明の実施例10において得られた超電導テープ材のテープ面のX線回折パターンを図4に示す。全ての強いピークは、Bi-2212相の(00n)面の回折によるものであり、この結果から、Bi-2212結晶粒は、そのc軸がテープ面に垂直になるように配向していることが判る。この傾向は、後述の全ての実施例において、観察された。

【0029】図5は、本発明の実施例1で得られた超電導テープ材、Pbの添加量が異なる以外は実施例1と同様にして得られた比較超電導テープ材(比較例1)およびPbを含まない以外は実施例1と同様にして得られた比較超電導テープ材(比較例2)について、30Kおよび40Kにおけるゼロ磁場の J_c により規格化した J_c の磁場依存性を示す。すなわち、比較例1による超電導テープ材は、 $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_x$ という組成比を有し、比較例2による超電導テープ材は、 $\text{Bi}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_x$ という組成比を有する。

【0030】なお、磁場はテープ面に垂直、すなわち、Bi-2212結晶粒のc軸に平行に印加し、 J_c は直流四端子法により測定した。実施例1による結果を○(30K)および●(40K)で示し、比較例1による結果を△(30K)および▲(40K)で示し、比較例2による結果を□(30K)および■(40K)で示す。

OK)で示す。Pbを多量に添加した本発明のテープ材では20K以上の温度においても、 J_c の磁場増加による減少量が小さくなっている。さらに、20~30Kにおいては、2KOeでピークが観察された。これと同様な効果は、他の全ての実施例においても、観察された。

【0031】図5に示す結果は、本発明における多量のPbの配合により、20K以上の高温でも有効に働くピン止め中心が導入され、そのピン止め効果はある温度およびある磁場の条件下で誘起されることを示している。

【0032】これに対し、比較例による超電導テープでは、本発明による効果は達成されていない。また、これまで報告されてきた少量のPb添加Bi-2212超電導材料においても、本発明による効果は観察されていない。

【0033】

【発明の効果】公知の材料に比して多量のPbを含む本発明の酸化物超電導テープ材は、20K以上の温度においても、Bi-2212結晶粒のc軸に平行な磁場に対して有効に働く磁束のピン止め中心を有する。その結果、本発明による超電導テープ材の磁場中における J_c は、20K以上の温度においても磁場による減少が小さく、20~30Kにおいては1~2KOeで磁場の増加に伴う J_c の増加も観察される。

【0034】したがって、本発明によれば、Bi系超電導体を利用する磁場発生超電導磁石、超電導電流リード、超電導ケーブル、超電導スイッチ、超電導ヒューズ、超電導センサーなどを磁場中で20K以上の温度で使用することが可能となる。

【0035】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0036】実施例1

図1に示す製造手順および図2に示す焼成パターンに従って本発明方法を実施した。

【0037】Bi=1.6、Pb=0.6、Sr=1.8、Ca=1.0、Cu=2.0となるように出発原料を十分に混合した後、アルミナ坩堝に入れ、電気炉中で800℃で10時間焼成し、粉碎し、加圧成形した後、840℃で24時間焼成した。次いで、得られた焼結体を十分に粉碎して、結晶粒内にPbを多量に含有するBi-2212構造を有する超電導原料粉末を作製した。

【0038】次いで、この超電導原料粉末をエチルアルコールとα-テルピネオールの体積比1:1の混合溶媒中に懸濁させ、長さ20mm、幅2.0mm、厚さ150μmの銀シート上に塗布した後、混合溶媒を乾燥させ、さらに同じ大きさの銀シートを超電導粉末層上に載せ、約240MPaの圧力で加圧して、前駆成型体を得た。

【0039】次いで、得られた前駆成型体を500℃で3時間加熱して、有機溶媒を完全に除去し、続いて、840℃、酸素分圧0%(窒素分圧100%)で5分間加熱して超電導原料粉末を溶融させた後、同温度で雰囲気を酸素分圧

20%（窒素分圧80%）に変換し、24時間焼成した。

【0040】得られた超電導テープ材は、長さ20mm、幅2.0mm、超電導層（1層）の厚さは20 μ mであった。

【0041】なお、本実施例および以下の実施例において用いた超電導体の製造原料は、下記の通りである。

【0042】

Bi源：酸化ビスマス(Bi₂O₃)

Pb源：一酸化鉛(PbO)

Sr源：炭酸ストロンチウム(SrCO₃)

Ca源：炭酸カルシウム(CaCO₃)

Cu源：酸化銅(CuO)

実施例2～20

表1に示す様に、超電導体層数、焼成温度、焼成時間お*

*および酸素分圧（溶融時および結晶化時）を変えた以外は実施例1の手法に準じて、本発明による超電導テープを製造した。表1には、参考までに、実施例1についての条件を合わせて示す。

【0043】なお、超電導体層数は、実施例1～18が1層であり、実施例19および20が4層である。従って、実施例19および20においては、銀シートに対する超電導原料粉末懸濁液の塗布と乾燥および銀シートの載置という一連の操作を4回繰り返した後、原料粉末の

10 溶融と焼成を行った。

【0044】

【表1】

実施例 No.	組成 Bi/Pb/Sr/Ca/Cu	焼成温度 (℃)	焼成時間 (時間)	溶融時の酸素 分圧 (%)	結晶化時の酸素 分圧 (%)
1	1.6/0.6/1.8/1.0/2.0	840	24	0	20
2	1.6/0.6/1.8/1.0/2.0	840	24	5	20
3	1.6/0.6/1.8/1.0/2.0	840	24	20	100
4	1.6/0.6/1.8/1.0/2.0	840	36	90	100
5	1.6/0.6/1.8/1.0/2.0	860	24	0	20
6	1.6/0.6/1.8/1.0/2.0	780	24	0	20
7	1.6/0.6/1.8/1.0/2.0	780	24	5	100
8	1.6/0.6/1.8/0.8/2.0	780	6	0	20
9	1.6/0.6/2.4/1.0/2.0	850	24	0	20
10	1.6/0.6/2.4/0.8/2.0	850	24	0	20
11	1.4/0.6/1.8/1.0/2.0	840	24	0	20
12	1.4/0.6/1.8/1.0/2.0	840	24	5	20
13	1.6/0.4/1.8/0.8/2.0	840	24	0	20
14	1.6/0.4/1.8/1.0/2.0	840	24	0	20
15	1.4/0.8/1.8/1.0/2.0	800	24	0	20
16	1.4/0.8/1.8/0.8/2.0	780	24	0	20
17	1.2/0.8/1.8/1.0/2.0	800	24	0	5
18	1.2/0.8/2.4/1.0/2.0	780	24	0	5
19	1.6/0.6/1.8/1.0/2.0	840	24	0	20
20	1.6/0.6/2.4/1.0/2.0	840	24	0	20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による超電導テープ材（超電導体層1層および4層）の製造手順の概要を示す斜断面図である。

【図2】実施例1の超電導テープ材の製造における焼成パターンを示すグラフである。

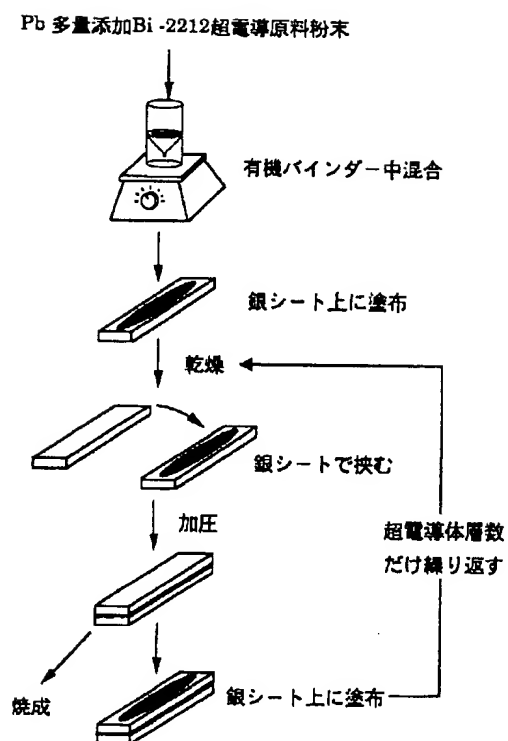
【図3】本発明による超電導テープ材（超電導体層1層※

※および4層）の構造の概要を示す斜断面図である。

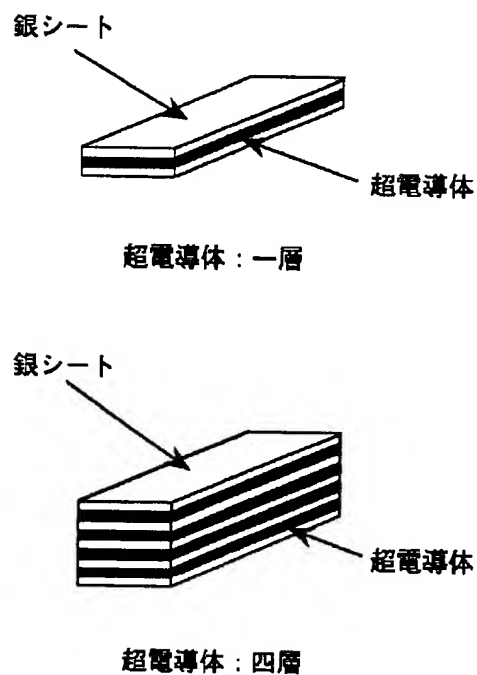
【図4】実施例10で得られた超電導テープ材のテープ面のX線回折パターンを示す図面である。

【図5】実施例1および比較例で得られた超電導テープ材の30Kおよび40KにおけるJ_cの磁場依存性を示すグラフである。

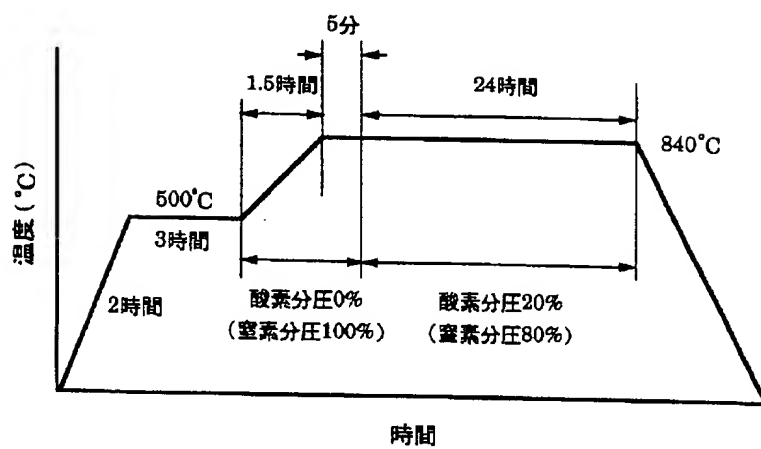
【図1】



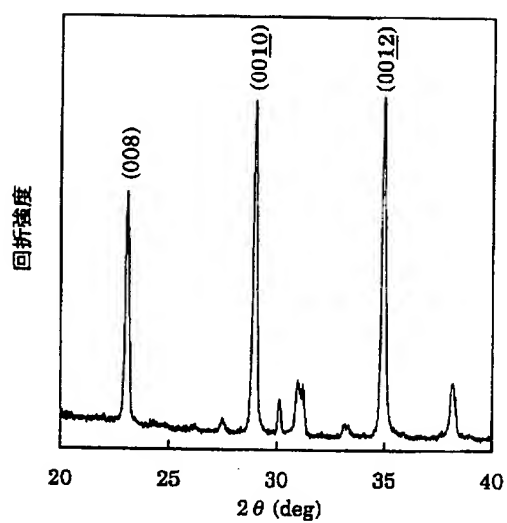
【図3】



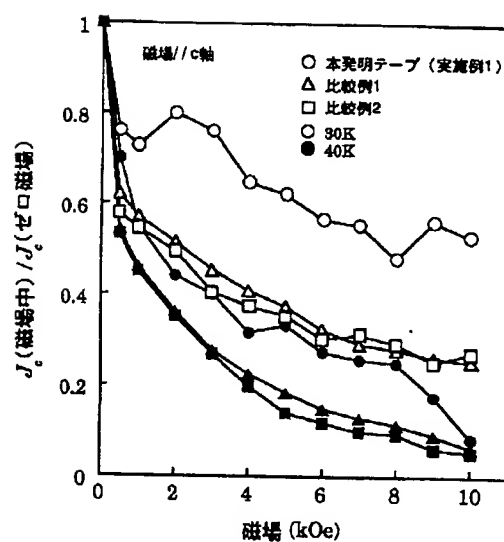
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 石川 博
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技
術院大阪工業技術研究所内